

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-164207

(43)Date of publication of application : 16.06.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/48

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 10-338735

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1998

(72)Inventor : TSUTSUMI SHUJI
SHIRANE TAKAYUKI
NITTA YOSHIKI
HASEGAWA MASAKI
YAMAURA JUNICHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily manufacture at a low cost, and increase capacity and cycle reversibility by using a mixed active material of silicon oxide and lithium- containing composite nitride in a negative electrode and a lithium- containing composite oxide capable of storing and releasing lithium in a positive electrode.

SOLUTION: $\text{Li}_3\text{-xMxN}$ (M is transition metal, $0.2 < x < 0.8$) is used as lithium- containing nitride of an active material constituting a negative electrode together with a conductive material and a binder. Preferably, Co is used as the transition metal M, and SiO of lower oxide is used as silicon oxide. Although lithium is not automatically moved from the lithium- containing composite nitride having lithium releasing potential higher than lithium storage potential of the silicon oxide to the silicon oxide, the amount of lithium corresponding to the irreversible capacity is supplemented by charging/discharging. By this combination, the storage and releasing action of lithium is controlled, and a charging/ discharging voltage curve is made smooth. LiCoO_2 , LiNiO_2 , a composite of them, or LiMn_2O_4 is used in the positive electrode.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-164207

(P2000-164207A)

(43) 公開日 平成12年6月16日 (2000.6.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 0 3
4/48		4/48	C 5 H 0 1 4
4/58		4/58	5 H 0 2 9
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-338735

(22) 出願日 平成10年11月30日 (1998. 11. 30)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 堤 修司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 白根 隆行

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外 2 名)

最終頁に続く

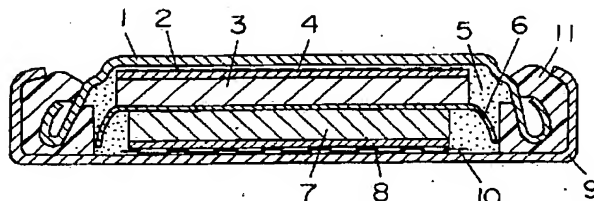
(54) 【発明の名称】 非水系電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 SiOなどの高容量で充放電可逆性に富む酸化物の活物質は一般に大きい不可逆容量も有しており、電気化学的なLi補充などの極めて煩雑な手段を用いなければ使用できなかった。

【解決手段】 負極にSiOなどの不可逆容量の大なる酸化物とともにリチウム含有複合窒化物を含ませることで、酸化物とリチウム含有複合窒化物の相互作用でLiの補充を電極内で自動的に行わせることができ、可逆性の優れた高容量の電池が実現できる。

- 1---封口板
- 2---ニッケル網
- 3---負極
- 4---鋼箔
- 5---電解液
- 6---セパレーター
- 7---LiCoO₂正極
- 8---アルミ箔
- 9---正極ケース
- 10---ステンレス網
- 11---ガスケット



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極にリチウムを吸蔵放出可能なリチウム含有複合酸化物を用いる非水系電解質二次電池において、負極に珪素の酸化物と一般式 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ （Mは遷移金属、 $0.2 < x \leq 0.8$ ）で表されるリチウム含有複合窒化物との混合活物質を用いることを特徴とする非水系電解質二次電池。

【請求項2】 正極のリチウム含有複合酸化物がコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、ニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）、及びその複合体（ $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ 、 $x+y=1$ ）、ならびにマンガン酸リチウム（ LiMn_2O_4 ）の中の少なくとも一種であることを特徴とする請求項1記載の非水系電解質二次電池。

【請求項3】 珪素の酸化物が特に珪素の低級酸化物 SiO であることを特徴とする請求項1記載の非水系電解質二次電池。

【請求項4】 負極の構成材料中に含まれるリチウム含有複合窒化物を構成する遷移金属（上記一般式 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ 中のM）がコバルト（Co）であることを特徴とする請求項1記載の非水系電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、充放電サイクル特性に優れた高容量非水系電解質二次電池、特に正極にコバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムなどのリチウム含有複合酸化物を用いた電池の負極に用いる活物質材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】非水系電解質二次電池用の負極材料としては、金属リチウムやリチウム合金が代表的であるが、金属リチウムは樹枝上析出（デンドライト）による内部ショートが発生やデンドライト自体の活性による発火の危険性もあり実用化はされていない。また、リチウム合金も数多く提案されたが、充放電に伴う組織の崩壊等でサイクル可逆性を十分に確保できないという理由でこれも実用化に至っていない。これに対し、リチウム（以下、Liと示す）を可逆的に吸蔵放出可能な黒鉛等の炭素質材料を負極に用いたいわゆるリチウムイオン電池が実用化された。この電池は正極にリチウム含有複合酸化物である LiCoO_2 を用いており、正極に予め含まれているLiが負極の炭素質材料との間で可逆的に挿入脱離されることで充放電を行う仕組みになっている。このような正極としては LiCoO_2 以外に LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 やこれらの複合体などがあり、これらは金属リチウム電位基準で約+4Vの高い電極電位を示しその可逆容量も大きく、高電圧高容量を実現できる優れた活物質材料である。

【0003】一方、負極材料の炭素質材料として一般的でもあり、高容量を有するといわれる黒鉛でもその充放電容量は理論値の370mAh/gが上限である。そこで、リチウムイオン電池のさらなる高容量化を目指して数多くの

取り組みがなされているが、特にこれらLi含有複合酸化物正極と組み合わせて使う負極材料として炭素質材料以外の化合物を用いる提案が有望である。例えば、酸化タングステンや酸化鉄のリチウム化合物（特開平3-112070号公報）、酸化ニオブ（特開平2-82447号公報）、酸化鉄、酸化コバルト（特開平3-291862号公報）、リチウムを含有する珪素の酸化物（特開平6-325765号公報）、バナジウムを含む酸化物（特開平7-14580号公報）、錫、ゲルマニウム、または珪素などを含む複合酸化物（特開平7-201318号公報）、錫、鉛、または珪素などを含む非晶質の酸化物（特開平7-288123号公報）などがある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上述のように多くの負極材料が検討されているが、本発明では中でも珪素の酸化物に注目した。その理由は以下の通りである。

【0005】第一は、珪素の酸化物（以下珪素酸化物と呼ぶ）が極めて高容量の負極材料になりうるという点である。珪素酸化物としてはガラスの成分である SiO_2 が代表的ではあるが、これは電気化学的に不活性なため活物質とはならない。ところが、この SiO_2 から酸素が抜けた珪素酸化物、例えば一般式 SiO_x （ $0 < x < 2$ ）で表わされる酸化物は充放電可能な負極活物質となる。中でも SiO に代表されるような上記一般式 SiO_x のxの値が0.8~1.2付近の低級酸化物は極めて高容量を示す。

【0006】第二は、珪素は地球上に存在するの元素の中でも特にその存在量の多い物質であるため珪素の酸化物は極めて安価な材料であり、コスト的に極めて有利となる点である。

【0007】第三はLiの吸蔵放出電位が他の酸化物に比べて比較的卑であるため、高い電池電圧が得られるという点である。

【0008】しかし、これら珪素の酸化物は高容量で優れた可逆性を有するが、同時にほとんどの材料が大きな不可逆容量を有するという問題があった。これが基本的には実用化を妨げてきた。この不可逆容量とは吸蔵したLiの一部が結晶中に捕獲され使えなくなる容量を指し、これによって正極のリチウム含有複合酸化物から最初の充電で供給されたLiがその後の放電で一部しか戻れないため、電池の容量を著しく損なうというものである。

【0009】例えば、上述の SiO の場合などは、2500mAh/gものLiを吸蔵するが、その内1000mAh/gは不可逆容量として取り出せず、可逆的に使えるのは1500mAh/gとなる。

【0010】この不可逆容量の対応策として、不可逆容量分を予め電気化学的に充電しておく電極化成法や負極に金属リチウムを貼り付けて不可逆容量を補う方法などが試みられている。例えば、上述の引例にある「リチウムを含有する珪素の酸化物」などはまさに酸化珪素を電気化学的に処理してLiを含ませて製造したものである。

【0011】電極化成法は通電電流量を制御することで

目的に応じた量の化成が可能で、一度電極を充電した後に再び電池として組み直すため煩雑で生産性も極めて悪い。金属リチウム貼付け法は電解液を注液することで短絡状態にある酸化物と金属リチウム間で自動的にLiの移動を行うというものである。ところが、この方法の場合、極板形態によってはLiの移動が不十分で金属リチウムが残存し、特性ばらつきの発生や安全性に問題が生じるなどの品質上に問題があった。

【0012】以上のような理由で、非水系電解質二次電池用の負極活物質として、電圧、容量、可逆性、コストにおいて極めて有望であるにもかかわらず珪素酸化物を負極に用いた非水電解質二次電池の実用化は進んでいない。

【0013】したがって、煩雑でなく、かつ品質的にも問題のない有望な珪素酸化物の不可逆容量を補う技術の出現が望まれている。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、高容量の珪素酸化物負極の不可逆容量を補う効果的な方法を提供するもので、以下にその手段を示す。

【0015】基本的に正極にはリチウムを吸蔵放出可能なリチウム含有複合酸化物を用いる。

【0016】負極には珪素の酸化物と一般式 $\text{Li}_{3-x}\text{MxN}$ (Mは遷移金属、 $0.2 < x \leq 0.8$) で表されるリチウム含有複合酸化物との混合活物質を用いる。

【0017】上記正極のリチウム含有複合酸化物としては、具体的には既存のリチウムイオン二次電池で用いられているコバルト酸リチウム (LiCoO_2) をはじめとしたニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、及びその複合体 ($\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$, $x+y=1$)、ならびにマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) などを用いる。

【0018】使用する珪素の酸化物としては、容量、可逆性の観点から珪素の低級酸化物 SiO が特に好ましい。

【0019】一方、使用する一般式 $\text{Li}_{3-x}\text{MxN}$ (Mは遷移金属、 $0.2 < x \leq 0.8$) で表わされるリチウム含有複合酸化物はいずれも高容量の負極活物質となるが、特に遷移金属Mにコバルト (Co) を用いたものが好適材料である。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明は負極の材料構成に係るもので、珪素酸化物固有の不可逆容量をリチウム含有複合酸化物中のLiで補充することをその基本作用とするものである。

【0021】基本的にその負極の材料構成は活物質である珪素酸化物粉末とリチウム含有複合酸化物粉末、導電剤の炭素材粉末、および結着剤樹脂からなり、これらを混合した合剤によって負極が形成される。これら合剤は溶剤で混練したペーストを銅箔等の金属箔上に塗布して圧延加工した塗布型極板や直接プレスして加圧成形極板にするなど通常の製法で通常の形態に加工することがで

きる。次いで、珪素酸化物とリチウム含有複合酸化物を所定量含む負極をリチウム含有複合酸化物からなる正極と組み合わせて通常の製法で電池を構成することができる。

【0022】本発明の電池では、負極中の珪素酸化物へのリチウム含有複合酸化物からの不可逆容量分に相当するLiの補充は電池構成後の充放電操作によってなされる。この負極中では導電剤を介して珪素酸化物とリチウム含有複合酸化物は局部電池を構成しているが、珪素酸化物のLi吸蔵電位がリチウム含有複合酸化物のLi放出電位より卑な領域にあるため基本的に電位差による自動的なLiの移動はない。この電池の場合、最初の充電でまず負極の珪素酸化物へのみリチウム含有複合酸化物正極からLiが供給され充電が終了する。次の放電で珪素酸化物から正極へ戻るLiは不足分 (不可逆容量分) が生じるため、この時初めてリチウム含有複合酸化物から正極にLiが供給される。従って、最終的に珪素酸化物の不可逆容量は完全にリチウム含有複合酸化物により補充されることになる。Liの補充は電池構成後の充放電操作によってなされると述べたが、これは電池の製造上極めて効果的な利点でもある。これが、本発明の珪素酸化物とリチウム含有複合酸化物の組み合わせを選んだ理由でもある。リチウム含有複合酸化物の場合、殆どの材料において初期のLi放出電位が1V付近にあるのが特徴であるが、負極として有望な酸化物はそのLi吸蔵電位が1Vより貴にあるものが殆どである。すなわち、そのような酸化物で本発明と同様の混合活物質を構成した場合、電解液の注入と同時に電位差による自動的なLiの移動が急激に起こる。従って、Liの吸蔵放出作用が制御可能な点で珪素酸化物とリチウム含有複合酸化物の組み合わせは好適である。

【0023】さらに、リチウム含有複合酸化物にも高容量で充放電可逆性の優れたものを利用すれば、その後の充放電に珪素酸化物とリチウム含有複合酸化物の両者が活物質として使えるので更なる電池の高容量化が可能となる。リチウム含有複合酸化物については電池の活物質として用いる技術が「電気化学素子の電極材料としてリチウムニトリド金属化合物 (リチウム含有複合酸化物と同意味) を用いる」という形で開示 (特開平7-78609号公報) されている。特に、リチウム含有複合酸化物としては窒化リチウム Li_3N のLiの一部を銅、鉄、マンガン、コバルト、ニッケルなどの遷移金属に置換した一般式 $\text{Li}_{3-x}\text{MxN}$ で表わされるものが高容量で充放電可逆性に優れている。また、これらリチウム含有複合酸化物はその原材料がLi、窒素、遷移金属であり、コスト的にも特に問題はない。

【0024】このようなリチウム含有複合酸化物の中でもその置換量 (上記式中X値) が $0.2 < x \leq 0.8$ のものが高容量で、その中でも特に置換する遷移金属がコバルトである一般式 $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ で表わされるリチウム含有複合

窒化物が特に優れた充放電可逆性を有していた。

【0025】従って、本発明の非水系電解質二次電池は、基本的にはこのようなリチウム含有複合窒化物を用いることでその絶大な効果が得られる。

【0026】本発明は珪素酸化物とリチウム含有複合窒化物とを組み合わせることを特徴としているが、この組み合わせのもう一つの長所として、放電電圧曲線が滑らかな点がある。

【0027】一般に、放電電位の異なる材料を混合して用いると、その放電電圧が二段曲線になるなどして不連続な電圧特性で好ましくない。ところがこの組み合わせの場合、両者の放電電位の位置とその変化の傾きが都合よく合致するため、あたかも単一の活物質の放電反応のように滑らかな放電電圧曲線が得られる。

【0028】以上のように、珪素酸化物とリチウム含有複合窒化物を組み合わせた負極を用いる本発明の電池は多くの利点を有する高性能の電池として有望である。

【0029】

【実施例】以下、本発明の実施の形態について実施例を挙げて詳細に説明する。

【0030】本発明は負極の主たる活物質として珪素酸化物を用いるが、本実施例では、その代表として珪素の酸化物、SiOを用いた場合について説明する。

【0031】酸化物のSiOは試薬として市販されているものが有り、この粉末を入手して用いた。

【0032】また、事前に使用する酸化物SiOの充放電性能を確認（金属リチウムを対極としたモデルセルによる容量特性の確認）したところ、最初の充電でSiOは約2500mAh/g分のLiを吸蔵したが、次の放電で約1500mAh/gしか放電せず、約1000mAh/gの不可逆容量を有した。

【0033】一方、リチウム含有複合窒化物として、本実施例ではその代表として一般式 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ の遷移元素Mにコバルトを用い、 $x=0.5$ となるように調製した $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ を用いた場合について説明する。

【0034】ただし、リチウム含有複合窒化物の市販品はなく、以下に示すように別途合成した。

【0035】市販試薬の窒化リチウム (Li_3N) 粉末と市販試薬の金属コバルト (Co) 粉末を所定量混合し、その混合物を銅製の容器に入れ、窒素雰囲気中で700℃で8時間焼成した。反応後、黒灰色の化合物が焼結体として得られるが、これが目的のリチウム含有複合窒化物である。さらにこれを粉砕しリチウム含有複合窒化物粉末とした。なお、混合から粉砕までの一連の工程は低湿度（露点-20℃以下）の高純度窒素雰囲気（酸素、水分10Oppm以下）中で行った。得られたリチウム含有複合窒化物 $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ の粉末X線回折測定を行った結果、窒化リチウム (Li_3N) と同じ六方晶パターンが現れており、不純物ピークもなく、期待通りの材料が得られていることを確認した。

【0036】また、事前に使用するリチウム含有複合窒

化物 $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ の充放電性能を確認（金属リチウムを対極としたモデルセルによる容量特性の確認）したところ、最初の放電で $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ は約800mAh/g分のLiを放出したが、次の充電でも約800mAh/g分充電し、不可逆容量は殆どなかった。

【0037】図1は本発明によるリチウム二次電池のサイクル特性を比較検討するためのテストセルとして作製したボタン形電池の断面図である。図1において、1はステンレス製の封口板であり、その内面に2のニッケル網を抵抗溶接機で固定した。3はSiOと $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ を含む負極で4の銅箔上に形成したもので、銅箔4とニッケル網2を圧着することで集電している。5は有機電解液でEC（炭酸エチレン）とDEC（炭酸ジエチル）の体積比1:1の混合溶媒に、 LiPF_6 を1モル/リットル溶解したものである。

【0038】6はポリエチレンからなる多孔質セパレータである。7は LiC_6O_2 を活物質として用いた正極で、8のアルミ箔上に形成した後に直径15mmの円盤状に打ち抜いた電極である。9はステンレス製の正極ケースであり、内面に10のステンレス網を抵抗溶接機で固定した。この場合も正極のアルミ箔8と正極ケース9内のステンレス網10を圧着することで集電させた。11はガスケットであり、封口板1と正極ケース9との間の電氣的絶縁を保つとともに、正極ケース開口縁が内側に折り曲げられ、かしめることによって、電池内容物を密閉、封止した。

【0039】上記電池において、SiOと $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ の混合活物質からなる負極は次のように作製した。

【0040】活物質粉末であるSiO粉末と $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ 粉末と導電剤の炭素粉末と結着剤としてのスチレンブタジエン合成ゴム（SBR樹脂）を、重量混合比35:45:18:2で混合し、これらを脱水トルエンに分散させスラリーを作製し、負極集電体の銅箔基板（厚み18μm）にドクターブレードを用い塗布し、乾燥後圧延して負極シートとした。その後この負極シートから、直径16mmの負極板を打ち抜き円盤状の電極とした。上述のSiO粉末と $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ 粉末の混合比であるが、SiOの不可逆容量分を $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ の放電容量分で補充するように設定した。

【0041】一方、上記電池の正極はコバルト酸リチウム粉末と導電剤の炭素粉末と結着剤のポリフッ化ビニリデン樹脂を、重量混合比85:10:5で混合し、これらを脱水N-メチルピロリジノドンに分散させてスラリーを作製し、正極集電体のアルミ箔基板（厚み20μm）にドクターブレードを用い塗布し、乾燥後圧延して正極シートとした。その後、この正極シートから、直径15mmの正極板を打ち抜き円盤状の電極としたものである。

【0042】なお、この電池においては、正極活物質のコバルト酸リチウムは約0.5g含まれており、負極活物質

のSiOとLi_{2.5}CoO.₅Nはそれぞれ0.024gと0.030gずつ用いた。

【0043】以上のように作製した電池の充放電試験は1mAの定電流で、その充電終止電圧を4.1V、その放電終止電圧を2.0Vとして行った。図2はこの試験における電池の充放電電圧挙動を示すものである。放電平均電圧は約3.2Vで放電容量は約60mAhであった。この電池は充電から開始するが、最初の充電(図2中充電曲線1)容量と最初の放電(図2中放電曲線1)容量に殆ど差はなく、SiOの不可逆容量分がLi_{2.5}CoO.₅Nから効果的に補充されていることがわかる。図2中には5サイクル目の充電特性(充電曲線2)と放電特性(放電曲線2)も示しているが、最初の充放電容量と5サイクル目の充放電容量には殆ど差はなく、SiOとLi_{2.5}CoO.₅Nの両者とも活物質として働いており、かつサイクル可逆性も優れていることがわかる。

【0044】また、最初の充放電電圧挙動と5サイクル目の充放電電圧挙動は大きく異なっているが、この電池の場合、2サイクル目以降はほぼ5サイクル目と同様の形となっており、最初の充放電だけが特殊な充放電挙動を示す。これは、SiOの反応電位がLi_{2.5}CoO.₅Nの反応電位より卑にあるため最初の充電にLi_{2.5}CoO.₅Nが関与していないことと、Li_{2.5}CoO.₅Nが最初の放電で非晶質化して電圧プロファイルが変化する特徴を持つことに起因する。通常、反応電位の異なる二種類の活物質を混合して用いた場合、放電曲線が二段になるなど不連続な電圧プロファイルを示すことが多いが、この図2の5サイクル目の放電曲線を見てもわかるように、その電圧変化のプロファイルは滑らかで放電曲線としては好ましい。

【0045】次に、この電池における正負極それぞれの活物質の重量当たりの容量密度を計算した。その結果、正極のコバルト酸リチウムは活物質として約120mAh/g働いていた。

【0046】一方、負極のSiOとLi_{2.5}CoO.₅Nからなる混合活物質であるが、これを一つの活物質としてみなした場合、約1110mAh/gの容量密度が得られた。

【0047】現在実用化されているリチウムイオン電池の負極の炭素材料が300~370mAh/g程度の容量密度であることを考えると本発明の電池は極めて高容量の電池を実現したことになる。

【0048】なお、比較のためにSiOのみを負極活物質としてコバルト酸リチウム正極と組み合わせた電池、ならびにLi_{2.5}CoO.₅Nのみを負極活物質としてコバルト酸リチウムと組み合わせた電池も試作してみたが、SiOのみを用いた電池では極めて大きい不可逆容量のためにそ

の充放電可逆容量は極めて小さく、またLi_{2.5}CoO.₅Nのみを用いた電池では状態不適合のため充放電不可能であった。ただし、これらSiOとLi_{2.5}CoO.₅Nを単独で用いた電池も電気化学的に予め不可逆容量を補充して用いたり、予めLiの電気化学的脱離処理をして用いれば使うことができる。しかし、これは製造上極めて煩雑で、かつ品質の確保も難しい。

【0049】本実施例では負極活物質としてSiOを用いる電池について述べたが、本発明はその他の珪素酸化物、さらには不可逆容量があるが故に利用できなかった多くの材料(上述の酸化タングステン、酸化鉄、酸化ニオブ、酸化コバルト、珪素の酸化物、バナジウムを含む酸化物、錫、ゲルマニウム、珪素などを含む複合酸化物、錫、鉛、または珪素などを含む非晶質の酸化物など)にも原理的には適用できる技術である。

【0050】また、本実施例ではリチウム含有複合窒化物としてLi_{2.5}CoO.₅Nを用いる電池について述べたが、同様の試験をその他のリチウム含有複合窒化物を用いた場合についても行った結果、一般式Li_{3-x}MxN(Mは遷移金属、0.2<x≤0.8)で表されるリチウム含有複合窒化物の多くの材料で上記で示した場合と同様の効果が得られた。

【0051】

【発明の効果】以上説明したように、正極にリチウム含有複合酸化物を用いる非水系電解質二次電池において、その負極活物質として珪素酸化物とリチウム含有複合窒化物との混合活物質を用いることで、高容量でサイクル可逆性に優れ、高品質で、低コストで、製造が容易な非水系電解質二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

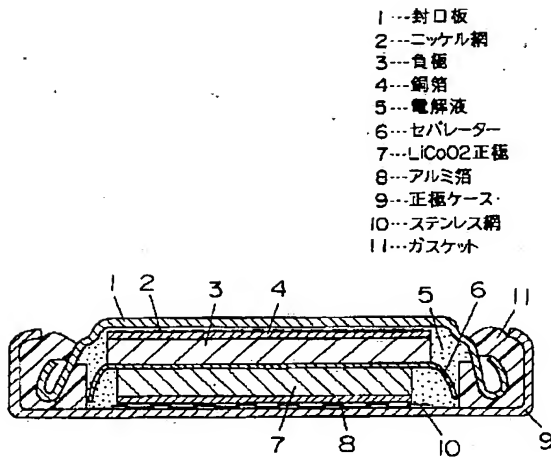
【図1】テストセル用のボタン形電池の断面図

【図2】テストセルの充放電特性図

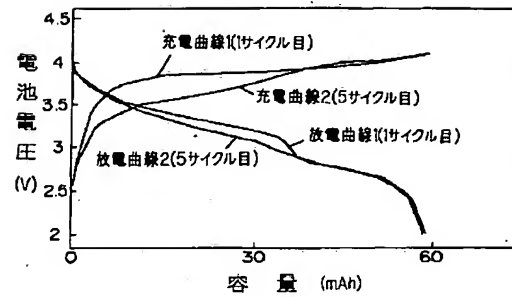
【符号の説明】

- 1 封口板
- 2 ニッケル網
- 3 負極
- 4 銅箔
- 5 電解液
- 6 セパレーター
- 7 LiCoO₂ 対極
- 8 アルミ箔
- 9 正極ケース
- 10 ステンレス網
- 11 ガスケット

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 新田 芳明
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 長谷川 正樹
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 山浦 純一
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

F ターム(参考) 5H003 AA02 AA04 BA03 BB04 BB05
5H014 AA01 BB06 EE10
5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL02 AL03
AL18 AM03 AM05 AM07 CJ08
HJ02